

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-321224

(43) 公開日 平成10年(1998)12月4日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

H 0 1 M 4/58

H 0 1 M 4/58

C 0 1 G 53/00

C 0 1 G 53/00

A

H 0 1 M 4/02

H 0 1 M 4/02

C

4/04

4/04

A

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号

特願平9-126673

(22) 出願日

平成9年(1997)5月16日

(71) 出願人 000226220

日揮化学株式会社

東京都千代田区岩本町二丁目1番15号

(72) 発明者 渡辺 政喜

新潟県新潟市滝谷本町1-26 日揮化学株式会社開発研究所内

(72) 発明者 横野 進

新潟県新潟市滝谷本町1-26 日揮化学株式会社開発研究所内

(72) 発明者 藤田 隆幸

新潟県新潟市滝谷本町1-26 日揮化学株式会社開発研究所内

(74) 代理人 弁理士 青麻 昌二

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム電池正極材及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 放電量が大きく且つ充電／放電の繰り返しによる電池特性の低下が少なくサイクル特性が優れていると共に、充電後正極材分解によるガス発生が抑えられ、保存性／安全性が向上したリチウム電池正極材及びその製造方法である。

【解決手段】 一般式 $\text{Li}_w\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ で示される複合酸化物よりなる。但し $w=0.90\sim 1.10$ 、 $x=0.80\sim 0.95$ 、 $y=0.04\sim 0.19$ 、 $z=0.01\sim 0.16$ 、 $x+y+z=1.0$ 。この複合酸化物は $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Al}$ の原子比が上記の $x:y:z$ になる比率で Ni の硝酸塩又は硫酸塩の水溶液、 Co の硝酸塩又は硫酸塩の水溶液、 Al 化合物の水溶液及びアルカリ水溶液を混合して生成する沈殿物を濾過、洗浄、乾燥、焼成して Ni 、 Co 及び Al を含む酸化物とし、この酸化物に、 Li 化合物を添加混合して、酸素雰囲気中で $650\sim 850^\circ\text{C}$ で焼成する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一般式 $Li_w Ni_x Co_y Al_z O_2$ で示される複合酸化物よりなるリチウム電池正極材。

但し $w=0.90\sim 1.10$

$x=0.80\sim 0.95$

$y=0.04\sim 0.19$

$z=0.01\sim 0.16$

$x+y+z=1.0$

【請求項 2】 $Ni:Co:Al$ の原子比が下記の $x:y:z$ になる比率で Ni の硝酸塩又は硫酸塩の水溶液、 Co の硝酸塩又は硫酸塩の水溶液、 Al 化合物の水溶液及びアルカリ水溶液を混合して生成する沈殿物を濾過、洗浄、乾燥、焼成して Ni 、 Co 及び Al を含む酸化物とし、この酸化物に、 $Li/(Ni+Co+Al)$ の原子比が $0.90\sim 1.10$ になる比率で Li 化合物を添加混合して、酸素雰囲気中で $650\sim 850^\circ C$ で焼成して複合酸化物とすることよりなる一般式 $Li_w Ni_x Co_y Al_z O_2$ で示されるリチウム電池正極材の製法。

但し $w=0.90\sim 1.10$

$x=0.80\sim 0.95$

$y=0.04\sim 0.19$

$z=0.01\sim 0.16$

$x+y+z=1.0$

【請求項 3】 Al 化合物が、アルミン酸ソーダ、アルミン酸カリ、硝酸アルミニウム及び硫酸アルミニウムからなる群から選ばれる少なくとも 1 種又は 2 種以上である請求項 2 の方法。

【請求項 4】 Ni の硝酸塩又は硫酸塩の水溶液、 Co の硝酸塩又は硫酸塩の水溶液、アルカリ水溶液及び Al 化合物の水溶液を同時に注加混合して沈殿物を生成させる請求項 2 の方法。

【請求項 5】 Li 化合物が $LiOH$ である請求項 2 の方法。

【請求項 6】 $LiOH$ 添加後の焼成をロータリーキルンで行う請求項 2 の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 テープレコーダー、携帯電話、ラジオ等電源として電池を利用する機器には、小型／軽量で容量が大きく、しかも何回も充電して繰り返し使える電池が望まれている。現在、リチウム電池がその要望に応えるものであり、ニッケル酸リチウムはそのリチウム電池の正極材として利用されるものである。

【0002】

【従来の技術】 リチウム電池の正極材としてはコバルト酸リチウムが実用化されているが、高価であり、また実効蓄電量が理論量の約 50% しかないので、安価で実効蓄電量の大きな正極材が求められている。安価で実効蓄電量の大きな正極材として、実効性能がコバルト酸リチウムの 1.4 倍も良いと言われているニッケル酸リチウ

ムが最有力候補として挙げられているが、ニッケル酸リチウムは充電／放電の繰り返しによる放電量の低下が大きく、サイクル特性が劣るという問題を抱えている。このため、 Co 、 Al 等の第 3 物質を添加してサイクル特性を向上させることが研究されている。しかし、蓄電量が大きくなりエネルギー密度が高くなっても安全性／保存特性は従来品と同等以上であることが望まれているが、ニッケル酸リチウム系では、充電後に高温で保存すると電解質／溶媒／正極材が分解してガスが発生するという問題がある。充電反応により正極材より Li^+ が抜けて不安定な MO_2 になり、分解して O_2 を発生するのが、ガス発生の主原因であると考えられている。

$LiMO_2 \rightarrow Li^+ + e + MO_2$ (充電)

$MO_2 \rightarrow MO + 1/2 O_2$

【0003】 $LiNiO_2$ に Co を添加したものは、サイクル特性は $LiNiO_2$ に比べて向上し、 $LiCoO_2$ と同じレベルであるものの、保存特性／安全性を $LiCoO_2$ と同等にすることはできなかった。 $LiNiO_2$ に Al を添加したものは、 $Ni:Al=0.85:$

0.15 程度にしないと保存特性／安全性改良効果がないので放電量が低下してしまう。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、放電量が大きく且つ充電／放電の繰り返しによる電池特性の低下が少なくサイクル特性が優れていると共に、充電後、正極材分解によるガス発生が抑えられ、保存性／安全性が向上したりリチウム電池正極材及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明に係るリチウム電池正極材は、一般式 $Li_w Ni_x Co_y Al_z O_2$ で示される複合酸化物よりなる。

但し $w=0.90\sim 1.10$

$x=0.80\sim 0.95$

$y=0.04\sim 0.19$

$z=0.01\sim 0.16$

$x+y+z=1.0$

【0006】 Al の原子比 z は $0.01\sim 0.16$ である。これより少ないと、充電後、特に高温時における正極材分解によるガス発生の抑制効果が少なくなる。また多すぎると放電量が少なくなる。好ましくは $0.02\sim 0.05$ の範囲である。

【0007】 Co の原子比 y は $0.04\sim 0.19$ である。これより少ないと、充電後、特に高温時における正極材分解によるガス発生の抑制効果が少なくなる。また多いとコスト高となる。好ましくは $0.10\sim 0.15$ の範囲である。

【0008】 $Li/(Ni+Co+Al)$ の原子比は、基本的には 1.0 であるが、 $0.90\sim 1.10$ の範囲まで許容し得る。

【0009】この一般式 $Li_x Ni_y Co_z Al_1 O_2$ で示される複合酸化物は、 $Ni : Co : Al$ の原子比が下記の $x : y : z$ になる比率で Ni の硝酸塩又は硫酸塩の水溶液、 Co の硝酸塩又は硫酸塩の水溶液、 Al 化合物の水溶液及びアルカリ水溶液を混合して生成する沈殿物を濾過、洗浄、乾燥、焼成して Ni 、 Co 及び Al を含む酸化物とし、この酸化物に、 $Li / (Ni + Co + Al)$ の原子比が $0.90 \sim 1.10$ になる比率で Li 化合物を添加混合して、酸素雰囲気で $650 \sim 850^\circ C$ で焼成することにより製造される。

但し $w = 0.90 \sim 1.10$

$x = 0.80 \sim 0.95$

$y = 0.04 \sim 0.19$

$z = 0.01 \sim 0.16$

$x + y + z = 1.0$

【0010】酸化ニッケル粉、酸化コバルト粉及びアルミナ粉と、水酸化リチウム粉をよく粉碎混合し、これを酸素雰囲気で $600 \sim 850^\circ C$ の範囲の温度で焼成したもの（後記の比較例 4）は $LiNiO_2$ （ニッケル酸リチウム）と $LiCoO_2$ （コバルト酸リチウム）の単なる混合物にすぎず、均一な化合物ではない（後記の図 5 参照）ので、放電量は劣る（後記の表 1 参照）。本発明においては、 $Ni : Co : Al$ の原子比が上記 $x : y : z$ になる比率で Ni の硝酸塩又は硫酸塩の水溶液、 Co の硝酸塩又は硫酸塩の水溶液、 Al 化合物の水溶液及びアルカリ水溶液を混合して生成する沈殿物を濾過、洗浄、乾燥、焼成して Ni 、 Co 及び Al を含む酸化物とし、この酸化物に、 $Li / (Ni + Co + Al)$ の原子比が $0.90 \sim 1.10$ になる比率で Li 化合物を添加混合して、酸素雰囲気で $650 \sim 850^\circ C$ で焼成することにより、 Ni 、 Co 及び Al が結晶構造中に入ったニッケル酸リチウムが得られる。

【0011】 Ni 、 Co 及び Al がニッケル酸リチウムの結晶構造中に入っていることは、X 線的に確認することができる（後記の試験例 1 及び図 1、図 2）。放電量が大きく且つ充電／放電の繰り返しによる電池特性の低下が少なくサイクル特性が優れていることは、放電容量維持率（1 サイクル目の放電容量／30 サイクル目の放電容量）から判断できる。（後記の試験例 2 及び表

1）。充電後、高温雰囲気でも、正極材分解によるガス発生が抑えられ、保存性／安全性が向上していることは、酸素の脱離開始温度（後記の試験例 3 及び表 2）から判断できる。

【0012】

【発明の実施の形態】沈殿生成の手順としては、 Ni の硝酸塩又は硫酸塩の水溶液、 Co の硝酸塩又は硫酸塩の水溶液、アルカリ水溶液及び Al 化合物の水溶液を同時に注加混合して沈殿物を生成させる。別法として、 Al 化合物としてアルミン酸ソーダ又はアルミン酸カリを用いる場合には、 Ni の硝酸塩又は硫酸塩と Co の硝酸塩

又は硫酸塩との混合水溶液（A 液）、及びアルミン酸ソーダ又はアルミン酸カリとアルカリとの混合水溶液（B 液）を予め調製し、両者を混合する方法、また Al 化合物として硝酸アルミニウム又は硫酸アルミニウムを用いる場合は、 Ni の硝酸塩又は硫酸塩と Co の硝酸塩又は硫酸塩と硝酸アルミニウム又は硫酸アルミニウムの混合水溶液（C 液）を予め調製し、これとアルカリ水溶液を混合する方法もある。A 液、B 液、或は C 液の濃度は、それぞれ $0.15 \sim 1.5$ モル/L（リッター）の範囲が好ましい。

【0013】アルカリ化合物としては、ナトリウム、カリウム、又はアンモニアの水酸化物又は炭酸塩が適している。ナトリウム又はカリウムを用いた場合は共沈殿物を濾過、洗浄してナトリウム塩又はカリウム塩を除去する操作が必要である。アンモニアを用いた場合は、水溶液で沈殿を作るとニッケルが錯イオンを生成し、一部溶解して共沈殿物を濾過する際に排水中に逃げるので、共沈殿物を濾過せずに、スプレードライなどで一気に乾燥するなどの工夫が必要である。但しナトリウム塩、カリウム塩除去の洗浄が不要というメリットがある。 Al 化合物としては、アルミン酸ソーダ、アルミン酸カリ、硝酸アルミニウム及び硫酸アルミニウムからなる群から選ばれる少なくとも 1 種又は 2 種以上を用いるのが良い。

【0014】リチウム化合物としては、水酸化リチウム（ $LiOH$ ）が好ましい。 $LiOH$ 添加後の焼成はロータリーキルンで行うことが好ましい。

【0015】以下本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。

【0016】

【実施例 1】硝酸ニッケル 465.2 g（ 1.6 モル）及び 98% 硝酸コバルト 89.1 g（ 0.3 モル）を水に溶解し、 2 L の硝酸ニッケル及び硝酸コバルトの混合溶液（A 液）とした。炭酸ナトリウム 318.0 g（ 3.0 モル）及びアルミン酸ナトリウム 9.5 g（ 0.1 モル）を水に溶解し、 1.8 L の炭酸ナトリウム及びアルミン酸ナトリウムの混合溶液（B 液）とした。 $80^\circ C$ の熱水 1 L に A 液と B 液を 80 分かけて同時に一定速度で注加し反応させた。この際温度は $80^\circ C$ を維持し、良好な攪拌状態を保った。注加終了後、この状態を更に 60 分維持し熟成を行った。このようにして得られた沈殿を濾過し、水洗後 $120^\circ C$ で 16 時間乾燥し、ニッケルとコバルトとアルミニウムの塩基性炭酸塩の共沈殿物を得た。この沈殿を湿式微粉砕器にて、水を媒体として粉砕し、平均粒子径約 $1 \mu m$ の粉体スラリーとした。このスラリーをスプレードライヤーにて乾燥造粒し、平均粒子径約 $13 \mu m$ の粒体とした。この平均粒子径約 $13 \mu m$ の粒体を空気流通下 $400^\circ C$ まで昇温し、炭酸ガスの発生が認められなくなるまで約 2 時間この温度に維持して酸化物とした。酸化物の組成は $Ni : 6$

0.3wt%、Co:11.3wt%、Al:1.7wt%であった。この酸化物粉体100.0g (Ni+Co=1.28mol)と純度98%の水酸化リチウム52.2g (1.28mol) [Ni+Co+Al:Li原子比=0.80+0.15+0.05:1=1:1]を乳鉢でよく粉碎混合した。これを酸素流通下750℃で10時間焼成し $\text{LiAl}_{0.05}\text{Co}_{0.15}\text{Ni}_{0.80}\text{O}_2$ を合成した。

【0017】

【実施例2】A液を硝酸ニッケル494.2g (1.7mol)及び98%硝酸コバルト59.4g (0.2mol)の2L溶解液とすること、B液を炭酸ナトリウム318.0g (3.0mol)及びアルミン酸ナトリウム9.5g (0.1mol)の1.8L溶解液とすること、及び酸化物粉体と水酸化リチウムの混合比をNi+Co+Al:Li原子比=0.85+0.10+0.05:1=1:1とすること以外は実施例1と同じ方法で $\text{LiAl}_{0.05}\text{Co}_{0.10}\text{Ni}_{0.85}\text{O}_2$ を合成した。

【0018】

【実施例3】A液を硝酸ニッケル471.0g (1.62mol)及び98%硝酸コバルト89.1g (0.3mol)の2L溶解液とすること、B液を炭酸ナトリウム318.0g (3.0mol)及びアルミン酸ナトリウム7.6g (0.08mol)の1.8L溶解液とすること、及び酸化物粉体と水酸化リチウムの混合比をNi+Co+Al:Li原子比=0.81+0.15+0.04:1=1:1とすること以外は実施例1と同じ方法で $\text{LiAl}_{0.04}\text{Co}_{0.15}\text{Ni}_{0.81}\text{O}_2$ を合成した。

【0019】

【実施例4】A液を硝酸ニッケル494.2g (1.7mol)及び98%硝酸コバルト65.3g (0.22mol)の2L溶解液とすること、B液を炭酸ナトリウム318.0g (3.0mol)及びアルミン酸ナトリウム7.6g (0.08mol)の1.8L溶解液とすること、及び酸化物粉体と水酸化リチウムの混合比をNi+Co+Al:Li原子比=0.85+0.11+0.04:1=1:1とすること以外は実施例1と同じ方法で $\text{LiAl}_{0.04}\text{Co}_{0.11}\text{Ni}_{0.85}\text{O}_2$ を合成した。

【0020】

【実施例5】A液を硝酸ニッケル476.8g (1.64mol)及び98%硝酸コバルト89.1g (0.3mol)の2L溶解液とすること、B液を炭酸ナトリウム318.0g (3.0mol)及びアルミン酸ナトリウム5.7g (0.06mol)の1.8L溶解液とすること、及び酸化物粉体と水酸化リチウムの混合比をNi+Co+Al:Li原子比=0.82+0.15+0.03:1=1:1とすること以外は実施例1と同じ方法で $\text{LiAl}_{0.03}\text{Co}_{0.15}\text{Ni}_{0.82}\text{O}_2$ を合成した。

【0021】

【実施例6】A液を硝酸ニッケル494.2g (1.7mol)及び98%硝酸コバルト68.4g (0.24mol)の2L溶解液とすること、B液を炭酸ナトリウム318.0g (3.0mol)及びアルミン酸ナトリウム5.7g (0.06mol)の1.8L溶解液とすること、及び酸化物粉体と水酸化リチウムの混合比をNi+Co+Al:Li原子比=0.85+0.12+0.03:1=1:1とすること以外は実施例1と同じ方法で $\text{LiAl}_{0.03}\text{Co}_{0.12}\text{Ni}_{0.85}\text{O}_2$ を合成した。

【実施例7】A液を硝酸ニッケル482.6g (1.6mol)及び98%硝酸コバルト89.1g (0.3mol)の2L溶解液とすること、B液を炭酸ナトリウム318.0g (3.0mol)及びアルミン酸ナトリウム3.8g (0.04mol)の1.8L溶解液とすること、及び酸化物粉体と水酸化リチウムの混合比をNi+Co+Al:Li原子比=0.83+0.15+0.02:1=1:1とすること以外は実施例1と同じ方法で $\text{LiAl}_{0.02}\text{Co}_{0.15}\text{Ni}_{0.83}\text{O}_2$ を合成した。

【0022】

【実施例8】A液を硝酸ニッケル494.2g (1.7mol)及び98%硝酸コバルト74.1g (0.26mol)の2L溶解液とすること、B液を炭酸ナトリウム318.0g (3.0mol)及びアルミン酸ナトリウム3.8g (0.04mol)の1.8L溶解液とすること、及び酸化物粉体と水酸化リチウムの混合比をNi+Co+Al:Li原子比=0.85+0.13+0.02:1=1:1とすること以外は実施例1と同じ方法で $\text{LiAl}_{0.02}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.85}\text{O}_2$ を合成した。

【0023】

【実施例9】A液を硝酸ニッケル494.2g (1.7mol)及び98%硝酸コバルト74.1g (0.26mol)の2L溶解液とすること、B液を炭酸ナトリウム318.0g (3.0mol)及びアルミン酸ナトリウム3.8g (0.04mol)の1.8L溶解液とすること、及び酸化物粉体と水酸化リチウムの混合比をNi+Co+Al:Li原子比=0.85+0.13+0.02:1=1:1とすること以外は実施例1と同じ方法で $\text{LiAl}_{0.02}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.85}\text{O}_2$ を合成した。

【0024】

【比較例1】A液を硝酸ニッケル581.4g (2.0mol)の2L溶解液とすること、B液を炭酸ナトリウム318.0g (3.0mol)の1.8L溶解液とすること、及び酸化物粉体と水酸化リチウムの混合比をNi:Li原子比=1:1とすること以外は実施例1と同じ方法で LiNiO_2 を合成した。

【0025】

【比較例2】A液を硝酸コバルト570.3g (2.0mol)の2L溶解液とすること、B液を炭酸ナトリウム318.0g (3.0mol)の1.8L溶解液とすること、及び酸化物粉体と水酸化リチウムの混合比をCo:Li原子比=1:1とすること以外は実施例1と同じ方法で LiCoO_2 を合成した。

【0026】

【比較例3】A液を硝酸ニッケル494.2g (1.7mol)及び98%硝酸コバルト89.1g (0.3mol)の2L溶解液とすること、B液を炭酸ナトリウム318.0g (3.0mol)の1.8L溶解液とすること、及び酸化物粉体と水酸化リチウムの混合比をNi+Co:Li原子比=0.85+0.15:1=1:1とすること以外は実施例1と同じ方法で $\text{LiCo}_{0.15}\text{Ni}_{0.85}\text{O}_2$ を合成した。

【0027】

【比較例4】市販酸化ニッケル粉(Ni含量70.5wt%)83.0g(Niとして1.00モル)、市販酸化コバルト粉(Co含量75.5wt%)14.2g(Coとして0.18モル)、及び市販アルミナ粉(Al含量34.8wt%)2.83g(Alとして0.037モル)と、水酸化リチウム52.1g(1.217モル) [Ni+Co+Al:Li原子比=0.82+0.15+0.03:1=1:1]を乳鉢で良く粉碎混合した。これを酸素流通下750℃で10時間焼成しLi 10 $\text{Al}_{0.03}\text{Co}_{0.15}\text{Ni}_{0.82}\text{O}_2$ を合成した。

【0028】

【比較例5】A液を硝酸ニッケル494.2g(1.70モル)の2L溶解液とすること、B液を炭酸ナトリウム318.0g(3.0モル)及びアルミン酸ナトリウム28.5g(0.3モル)の1.8L溶解液とすること、及び酸化物粉体と水酸化リチウムの混合比をNi+Al:Li原子比=0.85+0.15:1=1:1とすること以外は実施例1と同じ方法で $\text{LiAl}_{0.15}\text{Ni}_{0.85}\text{O}_2$ を合成した。

【0029】

【試験例1】(X線回折測定)

実施例1~4で合成したサンプルのX線回折パターンを図1のA(実施例1)、B(実施例2)、C(実施例3)、D(実施例4)に、また実施例5~8で合成したサンプルのX線回折パターンを図2のE(実施例5)、F(実施例6)、G(実施例7)、H(実施例8)に示す。比較例3で合成したサンプルのX線回折パターンを図3のJに示す。図から明らかなように、 LiNiO_2 の結晶構造に帰属するピーク以外のピークは認められず、添加第3成分(Co, Al)が LiNiO_2 の基本結晶構造を壊さずに均一に固溶していることが確認された。比較例1で合成したサンプルについてのX線回折パターンを図3のIに示す。すべてのピークが LiNiO_2 の結晶構造に帰属することが確認された。比較例2で合成したサンプルについてのX線回折パターンを図4に

示す。すべてのピークが LiCoO_2 の結晶構造に帰属することが確認された。比較例4で合成したサンプルについてのX線回折パターンを図5に示す。 LiNiO_2 と LiCoO_2 の2種類のピークが認められ、それぞれの単なる混合物にすぎず、均一な化合物でないことがわかる。◇記号が LiCoO_2 に帰属するピークである。従って、単に市販酸化物原料を混合焼成しても、 LiNiO_2 の結晶構造に均一に第3成分が固溶した良質な結晶体は得られなかった。

【0030】

【試験例2】(電池性能評価)

実施例1~8及び比較例1~5で合成したサンプルのそれぞれについて、アセチレンブラックとテフロンパウダーを75:20:5の重量比に混ぜ、乳鉢にて5分間湿練りして得られた鱗片状の正極材を、展伸ローラーにより厚さ0.1mmのシートとし、16mmφに型抜きした後110℃で真空乾燥し試験用正極材とした。こうして得られた正極材と不織布(ポリプロピレン製)、セパレーター(ポリプロピレン製、商品名セルガード)、及び厚さ0.2μmの金属リチウム箔をコイン型電池用セル内に積層した。電解質として1モル/Lの LiClO_4 を溶解した体積比1:1のプロピレンカーボネートとジメトキシエタンの混合溶媒を用いた。このような構成で電池を作成し、充放電試験を行った。充放電条件は定電流で0.5mA/cm²の電流密度で行い、充電電位は4.3Vまで、放電電圧は3.0Vまでの電位規制で行った。測定結果を表1に示す。このようにコバルトとアルミニウムを第3成分として共沈法により添加/合成することにより、コバルト酸リチウム(比較例2:150mAh/g)より容量が大きい175mAh/g以上の高容量で、且つ試験例3(表2)に示すように酸素脱離開始温度が高く安定性の高いニッケル酸リチウム正極材を得ることができた。

【0031】

【表1】

	原子比			1サイクル目の放電量 (mAh/g)	30サイクル目の放電量 (mAh/g)	放電容量維持率 (%)
	Al	Co	Ni			
実施例 1	5	15	80	175	161	92
実施例 2	5	10	85	192	173	90
実施例 3	4	15	81	183	167	91
実施例 4	4	11	85	190	173	91
実施例 5	3	15	82	190	175	92
実施例 6	3	12	85	188	167	89
実施例 7	2	15	83	192	173	90
実施例 8	2	13	85	189	168	89
比較例 1	0	0	100	202	125	62
比較例 2	0	100	0	150	134	89
比較例 3	0	15	85	200	182	91
比較例 4	3	15	82	140	91	65
比較例 5	15	0	85	170	156	92

【0032】

【試験例3】(TPD測定)

試験例2の方法でコイン電池を作成し、4.3Vまで充電後電池を分解し、正極材を取り出しジメトキシエタン溶液にて良く洗浄した。これをTPD装置(昇温脱離装置)にセットし、脱気乾燥処理後、昇温しながら酸素の検出を行い、酸素の脱離開始温度を測定した。装置は日本ベル製MULTI TASK TPDを用いた。測定 30
条件はキャリアーガス：ヘリウム、昇温速度：2℃/分、上限温度：250℃、検出器：Q-massとし

た。測定結果を表2に示す。LiNiO₂にコバルトを15%置換し、LiCo_{0.15}Ni_{0.85}O₂(比較例3)にすることにより、酸素脱離開始温度を200℃まで高めることができるが、更にアルミニウムを2~5%置換することにより、酸素脱離開始温度を約230℃まで高めることができ、コバルト酸リチウム(比較例2：230℃)なみの安全性を持たせることができた。

【0033】

【表2】

	原子比			脱離開始温度 (℃)
	Al	Co	Ni	
実施例 1	5	15	80	232
実施例 2	5	10	85	223
実施例 3	4	15	81	225
実施例 4	4	11	85	222
実施例 5	3	15	82	220
実施例 6	3	12	85	220
実施例 7	2	15	83	210
実施例 8	2	13	85	211
比較例 1	0	0	100	185
比較例 2	0	100	0	230
比較例 3	0	15	85	200
比較例 4	3	15	82	210
比較例 5	15	0	85	229

【0034】LiNiO₂にCoのみを添加したもの（比較例3）は、サイクル特性はLiNiO₂（比較例1）に比べて向上し、LiCoO₂（比較例2）と同等であるものの、保存特性／安全性はLiCoO₂と同等にすることは出来なかった。LiNiO₂にAlのみを添加したもの（比較例5）は、Ni：Al=0.85：*

*0.15程度にしないと保存特性／安全性改良効果がないので放電量が劣る。

【0035】なお実施例及び比較例で使用する原料（試薬）の分子式、分子量及び純度を表3に示した。

【0036】

【表3】

試薬	分子式	分子量	純度
水酸化リチウム	LiOH・H ₂ O	41.94	98
炭酸ナトリウム	Na ₂ CO ₃	105.99	100
硝酸コバルト	Co(NO ₃) ₂ ・6H ₂ O	290.95	98
硝酸ニッケル	Ni(NO ₃) ₂ ・6H ₂ O	290.72	100
アルミニウムナトリウム	NaAlO ₂ （概略式）	Al含量	28.4%
酸化ニッケル粉		Ni含量	70.5%
酸化コバルト粉		Co含量	75.5%
アルミナ粉		Al含量	34.8%

【0037】

【発明の効果】放電量が大きく且つ充電／放電の繰り返しによる電池特性の低下が少なくサイクル特性が優れていると共に、充電後、正極材分解によるガス発生が抑えられ、保存性／安全性が向上したリチウム電池正極材が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1～4で合成したサンプルのX線回折パ

ターンを示す図である。

【図2】実施例5～8で合成したサンプルのX線回折パターンを示す図である。

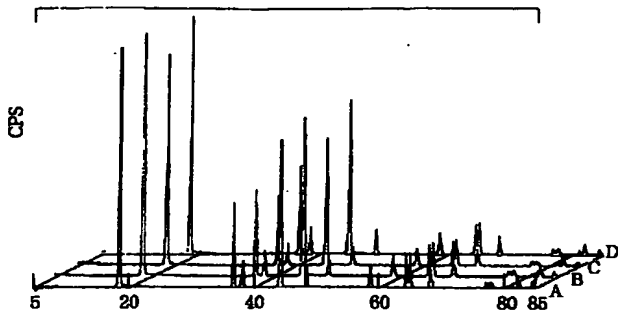
【図3】比較例1及び3で合成したサンプルのX線回折パターンを示す図である。

【図4】比較例2で合成したサンプルのX線回折パターンを示す図である。

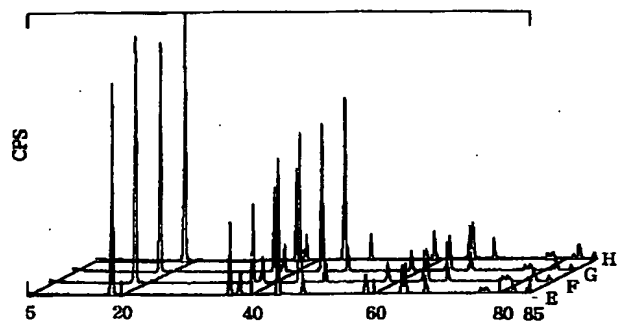
【図5】比較例4で合成したサンプルのX線回折パター

ンを示す図である。

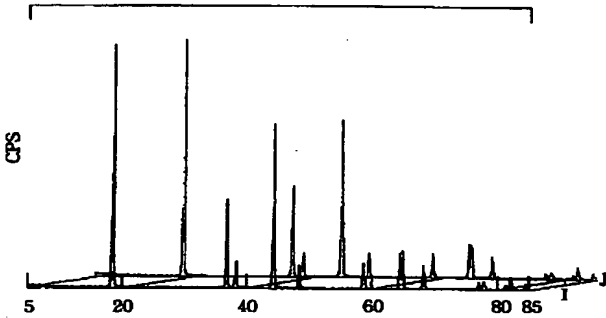
【図 1】



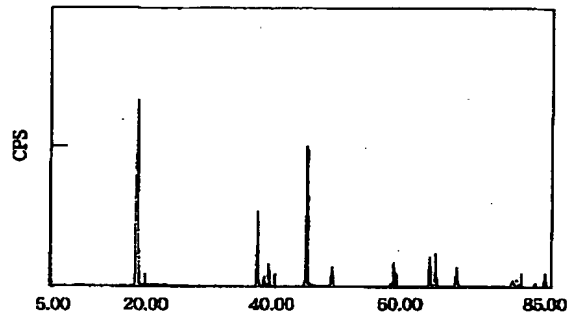
【図 2】



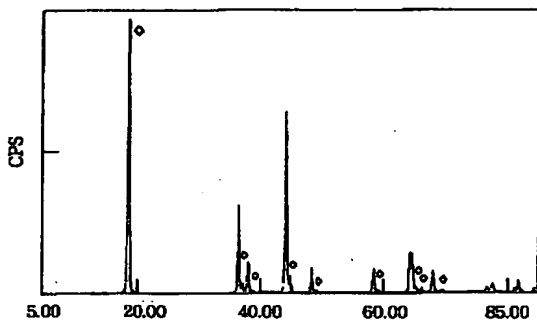
【図 3】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

(72)発明者 水沢 浩二
新潟県新津市滝谷本町 1-26 日揮化学株
式会社開発研究所内

(72)発明者 前田 誠
新潟県新津市滝谷本町 1-26 日揮化学株
式会社開発研究所内

(72)発明者 戸井田 努
新潟県新津市滝谷本町 1-26 日揮化学株
式会社開発研究所内

(72)発明者 坂口 正巳
新潟県新津市滝谷本町 1-26 日揮化学株
式会社開発研究所内